

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-316867

(43)Date of publication of application : 31.10.2002

(51)Int.Cl.

C04B 35/115

C04B 35/057

(21)Application number : 2001-117546

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE &amp; TECHNOLOGY CORP

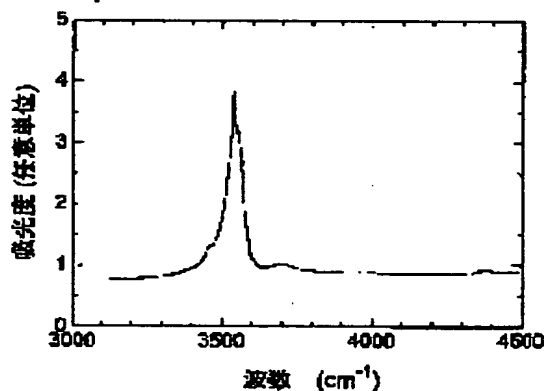
(22)Date of filing : 16.04.2001

(72)Inventor : HOSONO HIDEO  
HIRANO MASAHIRO  
HAYASHI KATSURO(54)  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  COMPOUND INCLUDING HYDROXY GROUP ION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  compound which can retain  $\text{OH}^-$  ions at a high concentration even at high temperatures of  $\geq 1,300^\circ \text{C}$ , to provide a production method therefor, a  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  sintered compact highly densified so as to be provided with translucency, and to provide a method for quantitatively determining the  $\text{OH}^-$  ions of the compound.

SOLUTION: A  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  compound powder subjected to hydration reaction in water, or in a solvent containing moisture, or in a gas containing water vapor is converted into a compact. The compact is sintered in the temperature range of  $1,200$  to  $1,450^\circ \text{C}$  in an atmosphere under the oxygen partial pressure of  $\geq 103 \text{ Pa}$  to produce the  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  compound. In addition,  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  compound powder subjected to hydration reaction in water, or in a solvent containing moisture, or in a gas containing water vapor is converted into a compact. The compact is sintered in the temperature range of  $1,200$  to  $1,450^\circ \text{C}$  in a dry oxidizing atmosphere under the oxygen partial pressure of  $\geq 104 \text{ Pa}$ , and under the water vapor partial pressure of  $\leq 102 \text{ Pa}$  to produce the translucent sintered compact.



BEST AVAILABLE COPY

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-316867

(P2002-316867A)

(43) 公開日 平成14年10月31日 (2002. 10. 31)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームコード\* (参考)

C 0 4 B 35/115

C 0 4 B 35/10

C 4 G 0 3 0

35/057

35/02

A

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-117546 (P2001-117546)

(22) 出願日 平成13年4月16日 (2001. 4. 16)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 細野 秀雄

神奈川県大和市下鶴間2786-4-212

(74) 代理人 100108671

弁理士 西 義之

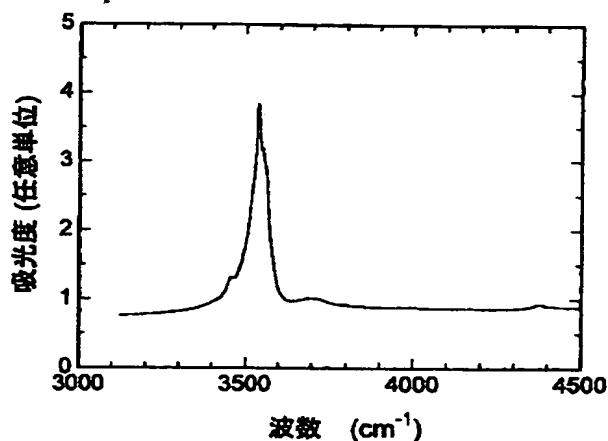
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水酸基イオンを包接する  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  化合物

(57) 【要約】

【課題】  $1300^\circ\text{C}$  以上の高温においても  $\text{OH}^-$  イオンを高濃度で保持し得る  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  化合物とその作製方法、さらに、透光性を有する程度にまで高級密化された  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  焼結体を提供すること。また、これらの化合物の  $\text{OH}^-$  イオンの定量方法を提供すること。

【構成】 水中、または水分を含む溶媒中、もしくは水蒸気を含む気体中で、水和反応させた  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  化合物粉体を、成形体化し、酸素分圧  $10^3\text{ Pa}$  以上の雰囲気中で、 $1200^\circ\text{C}$  から  $1450^\circ\text{C}$  の温度範囲で焼結することにより  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  化合物を作成する。あるいは、水中、または水分を含む溶媒中、もしくは水蒸気を含む気体中で、水和反応させた、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  化合物粉体を、成形体化し、酸素分圧  $10^4\text{ Pa}$  以上、水蒸気分圧  $10^2\text{ Pa}$  以下の乾燥酸化雰囲気中で、 $1200^\circ\text{C}$  から  $1450^\circ\text{C}$  の温度範囲で焼結することにより透光性焼結体を作成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 室温で $10^{21}\text{cm}^{-3}$ 以上に水酸基イオン( $\text{OH}^-$ )を包接し、かつ $1300^\circ\text{C}$ 以上の温度で、 $10^3$ 時間以上にわたり $10^{19}\text{cm}^{-3}$ 以上の濃度に $\text{OH}^-$ イオンを包接し続けることを特徴とする $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物。

【請求項2】 理論密度に対する相対焼結密度が98%以上で、かつ、波長範囲 $400\sim 800\text{nm}$ で、厚み $1.5\text{mm}$ の焼結体に対して、透過率50%以上の透光性を有することを特徴とする $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物焼結体。

【請求項3】 水中、または水分を含む溶媒中、もしくは水蒸気を含む気体中で水和反応させた $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物粉末を、成形体化し、酸素分圧 $10^3\text{Pa}$ 以上の雰囲気中で、 $1200^\circ\text{C}$ から $1450^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼結することを特徴とする請求項1記載の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物の作成方法。

【請求項4】 水中、または水分を含む溶媒中、もしくは水蒸気を含む気体中で水和反応させた $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物粉末を、成形体化し、酸素分圧 $10^4\text{Pa}$ 以上、水蒸気分圧 $10^2\text{Pa}$ 以下の乾燥酸化雰囲気中で、 $1200^\circ\text{C}$ から $1450^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼結することを特徴とする請求項2記載の焼結体の作成方法。

【請求項5】  $3560\text{cm}^{-1}$ 近傍の近赤外吸収強度を利用することを特徴する請求項1または2記載の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物中に含有される $\text{OH}^-$ イオンの定量分析法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透光性を示す程度にまでに高緻密化された $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 焼結体ならびに、 $1300^\circ\text{C}$ 以上の高温で $\text{OH}^-$ イオンを長時間保持し得る $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 焼結体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】カルシウム・アルミニウム酸化物は、単結晶体では、遠赤外から紫外までの幅広い波長領域で光を透過する。このため、透光性を有する $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 焼結体を得ることができれば、光源や光センサーの窓材などとしての用途が期待できる。また、ガリウムナイトライド系、酸化亜鉛系などの半導体発光素子の基板として用いられ、発光を基板側から取り出し、検出すべき光を基板側から入射することができる。さらに、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ は良好な酸素イオン導電性を示すと報告されているが(M. Lacerda, J. T. S. Irvine, F. P. Glasser, and A. R. West, Nature, 332, 525, 1988)、これを燃料電池用の固体電解質として応用するためには、ガスを透過しない緻密な焼結体を得ることが重要である。

【0003】しかし、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ は難焼結性であるとされており、 $1364^\circ\text{C}$ で16時間の焼結を

行っても、理論密度の約90%の焼結密度しか得られないことが報告されている。(M. Lacerda, J. T. S. Irvine, E. e. Lachowski, F. P. Glasser and A. R. West, Br. Ceram. Trans. J. 87, 191, 1988)。

【0004】また、 $\text{OH}^-$ イオンを含む化合物は数多く知られているが、これらの化合物を $1300^\circ\text{C}$ 以上の高温に曝すと $\text{OH}^-$ イオンが拡散し、お互いに反応して、 $\text{H}_2\text{O}$ となり、化合物中から蒸発してしまう。このため、 $1300^\circ\text{C}$ 以上の高温で、 $\text{OH}^-$ イオンを保持できる化合物はこれまでに報告されていない。

【0005】 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 中には、陰イオンを包接することが出来るケージが存在しており、各種酸素ラジカルイオン、 $\text{OH}^-$ イオン、ハロゲンイオンなどが、そのケージに包接されることが知られている。例えば、通常の湿度の雰囲気中で焼結した $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ は、微量の $\text{OH}^-$ イオンを含むとされている。(R. W. Nurse, J. H. Welch and A. J. Majumdar, Trans. Br. Ceram. Soc., 64, 409, 1965) また、乾燥気流中、 $1150^\circ\text{C}$ 以上の焼結により、 $\text{OH}^-$ イオンを含まない $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ が生成されると報告されている。(三五弘之・宮川継男・安江任・荒井康夫, J. Ceram. Soc. Jpn., 102, 772, 1994.)

【0006】しかし、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物中の $\text{OH}^-$ イオンの包接量を定量的に測定する方法は、確立されていなかったし、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 中に、高濃度の $\text{OH}^-$ イオンを包接させる方法はこれまで報告されていない。さらに、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ に包接されるイオンの種類および含有量と焼結体の緻密さの関係は明らかにされていなかった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、透光性を有する程度にまで高緻密化された $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 焼結体、 $1300^\circ\text{C}$ 以上の高温においても、 $\text{OH}^-$ イオンを高濃度で保持し得る $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 焼結体とそれらの作製方法を提供すること、また、 $\text{OH}^-$ イオンの定量方法を提供することを課題としている。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物中に包接される $\text{OH}^-$ イオンは、その包接過程および放出過程で、該化合物の焼成を促進すると考えられる。従って、 $\text{OH}^-$ イオンを多量に包接する合成条件で $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を作製し、得られた化合物を、制御した雰囲気下で焼成することにより、焼結密度の高い焼結体を得ることが出来る。最適な焼結雰囲気条件で作製した焼結体は、透光性を有しており、 $1300^\circ\text{C}$ 以上の高温でも、 $10^{19}\text{cm}^{-3}$ 以上の高濃度に $\text{OH}^-$ イオンを保持している。

【0009】すなわち、本発明は、室温で $10^{21}\text{cm}^{-3}$ 以上に水酸基イオン( $\text{OH}^-$ )を包接し、かつ $1300^\circ\text{C}$ 以上の温度で、 $10^3$ 時間以上にわたり $10^{19}\text{cm}^{-3}$ 以

上の濃度にOH<sup>-</sup>イオンを包接し続けることを特徴とする $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物である。

【0010】この化合物は、水中、または水分を含む溶媒中、もしくは水蒸気を含む気体中で、水和反応させた、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物粉体を、成形体化し、酸素分圧 $10^3\text{Pa}$ 以上の雰囲気中で、 $1200^\circ\text{C}$ から $1450^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼結することによって作成できる。

【0011】また、本発明は、理論密度( $2.67\text{g}/\text{cm}^3$ )に対する相対焼結密度が98%以上で、かつ、波長範囲 $400\sim 800\text{nm}$ で、厚み $1.5\text{mm}$ 以上の焼結体に対して、透過率50%以上の透光性を有することを特徴とする、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物焼結体である。

【0012】この化合物焼結体は、水中、または水分を含む溶媒中、もしくは水蒸気を含む気体中で、水和反応させた、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物粉体を、成形体化し、酸素分圧 $10^4\text{Pa}$ 以上、水蒸気分圧 $10^2\text{Pa}$ 以下の乾燥酸化雰囲気中で、 $1200^\circ\text{C}$ から $1450^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼結することによって作成できる。

【0013】また、本発明は、 $3560\text{cm}^{-1}$ 近傍の近赤外吸収強度を利用することを特徴する上記の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物中に含有されるOH<sup>-</sup>イオンの定量分析法である。

【0014】

【発明の実施の形態】焼結に用いる原材料は、水和反応を経て、合成された $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物粉体である。 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物粉体の合成法は、固相反応、水熱合成、溶液からの共沈法のいずれでも良い。Ca原料としては、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、またはCaの酢酸化合物、Al原料として、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、またはAlの酢酸化合物を用いることができる。水和反応により、 $\text{H}_2\text{O}$ と $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ が反応し、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物中にOH<sup>-</sup>イオンが導入される。

【0015】例えば、0.2%の水分を含むエタノール中に $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物粉体を投入することで水和反応を行うことができる。水和反応は、エタノール溶液の代わりに純水を用いても良い。あるいは、水蒸気を用いて気相で水和反応させることもできる。水和反応の結果、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物は、塊になり易いので、ボールミル等の粉碎を行いながらの反応が好ましい。

【0016】水和反応させた $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物粉体を、 $50\text{MPa}$ 以上、好ましくは $200\text{MPa}$ 以上の静水圧下で成形し、 $1200^\circ\text{C}$ 以上好ましくは $1350^\circ\text{C}$ で、酸素分圧 $10^3\text{Pa}$ 以上の雰囲気中で焼結を行った場合、OH<sup>-</sup>イオンはほとんど放出されず、 $10^{19}\text{cm}^{-3}$ 以上の高濃度にOH<sup>-</sup>イオンを保持する $12$

$\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物焼結体を得ることができる。

【0017】酸素分圧 $10^4\text{Pa}$ 以上、好ましくは酸素分圧 $10^5\text{Pa}$ 以上、水蒸気分圧 $10^2\text{Pa}$ 以下の雰囲気中で焼結した場合、OH<sup>-</sup>イオンの拡散が起こり、その結果、焼結度が向上し、透光性を有する $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物焼結体を得ることが出来る。酸素分圧が $10^3\text{Pa}$ 以下では $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物が他の結晶相に変化しやすい。また、 $1450^\circ\text{C}$ 以上では、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物は溶融する。

【0018】この $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物中に含有されるOH<sup>-</sup>イオンは $3560\text{cm}^{-1}$ 近傍の赤外吸収強度を利用することによって定量分析することができる。

【0019】

【実施例】以下に実施例を示す。

実施例1

12:7の化合物比の $\text{CaCO}_3$ と $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の混合粉末を、酸素分圧 $2 \times 10^4\text{Pa}$ 、水蒸気分圧 $8 \times 10^2\text{Pa}$ の雰囲気下、温度 $1300^\circ\text{C}$ で固相反応させ、得られた $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を、水分を0.2%含有するエタノール中でボールミル粉碎しながら水和反応させた。得られた粉末を $200\text{MPa}$ の圧力で静水圧プレスすることによって成形体化して圧粉体を得た。酸素分圧 $1 \times 10^5\text{Pa}$ 、水蒸気分圧 $6\text{Pa}$ の乾燥酸化雰囲気下で $1300^\circ\text{C}$ で12時間から48時間焼結した。

【0020】 $3550\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収強度から、OH<sup>-</sup>イオンのモル吸光係数 $\epsilon$ を $\epsilon = 90\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ として、OH<sup>-</sup>イオンの濃度を定量した。この吸収スペクトルの例を図1に示す。また、図2に、室温で包接されるOH<sup>-</sup>イオン濃度の温度 $1300^\circ\text{C}$ における焼結時間依存性を示す。 $1300^\circ\text{C}$ で12時間の焼結後で $1 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ の濃度のOH<sup>-</sup>イオンが包接されていることが分かった。焼結時間とOH<sup>-</sup>イオン濃度の依存性から $1300^\circ\text{C}$ で1000時間保持しても、 $3 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ のOH<sup>-</sup>イオンを包接しつづけることが可能であることが示された。

【0021】また、焼結体の表面を鏡面研磨した後、赤外吸収スペクトル光度計を用いて赤外吸収スペクトル測定を行った。透過率(%)は、入射光強度 $I_0$ に対する透過光強度 $I$ の比 $I/I_0 \times 100$ によって定義される。その透過スペクトルを図3に示す。48時間の焼結時間によって、 $1.5\text{mm}$ 厚の焼結体にて可視領域で50%以上の透過率を得た。

【0022】実施例2

実施例1と同じ条件で作製した圧粉体を、酸素分圧 $2 \times 10^4\text{Pa}$ 、水蒸気分圧 $8 \times 10^2\text{Pa}$ の雰囲気下で $1300^\circ\text{C}$ で12時間焼結した。得られた焼結体は、ほとんど透光しない( $1.5\text{mm}$ 厚みにて透過率 $4 \times 10^{-5}\%$ )。相対焼結密度は98%以上であった。赤外吸収

測定によって、室温で $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の $\text{OH}^-$ イオンが包接されていることが分かった。

#### 【0023】

【発明の効果】本発明の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物焼結体は、緻密で気体の気密性が良好であるため、酸化物固体燃料電池や触媒反応セル等の固体電解質材料として好適に使用することができる。また、高温で $\text{OH}^-$ イオンの化学反応を利用する電気化学セルへの応用が期待できる。

【0024】本発明の透光性を有する $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物焼結体は、遠赤外から紫外までの幅広い波長領域で光を透過するし、また、単結晶体に比べて、大

型の試料を得やすいため、光源や光センサーの窓材、半導体発光、受光素子の基板などとして好適に使用することができる。

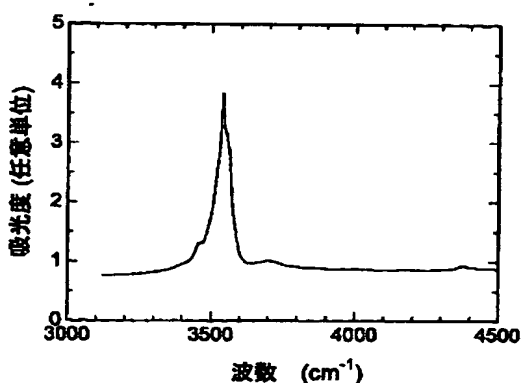
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1および実施例2において $\text{OH}^-$ イオンの濃度定量に用いられた、 $3560 \text{ cm}^{-1}$ 近傍の赤外吸収スペクトルの例を示す図である。

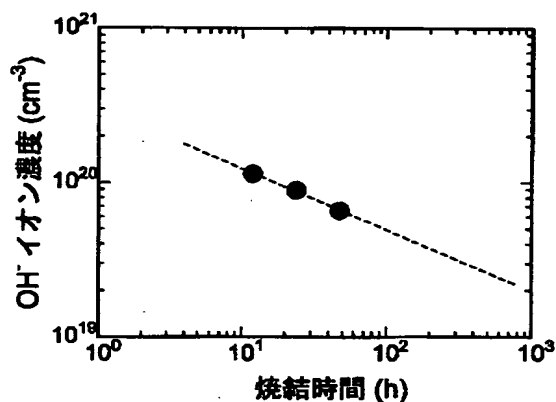
【図2】実施例1で得られた $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物中に包接される $\text{OH}^-$ イオンの濃度の温度 $1300^\circ\text{C}$ における焼結時間による変化を示す図である。

【図3】実施例1で得られた透光性 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物焼結体の透過スペクトルを示す図である。

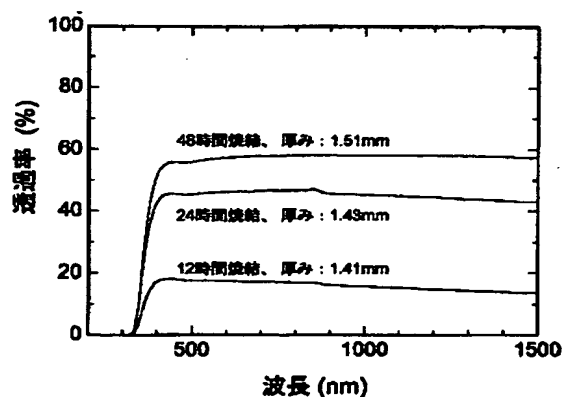
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 平野 正浩  
東京都世田谷区松原5-5-6

(72)発明者 林 克郎  
神奈川県川崎市高津区諏訪1-9-23 ポールメゾンII-205

Fターム(参考) 4G030 AA08 AA36 BA15 CA07 GA01  
GA24 GA27

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**